Studien in den Reihen

des

Triphenylmethans und Phenylfluorens

von

Dr. Otto Dietsche.

1905

Studien in den Reihen

des

Triphenylmethans und Phenylfluorens.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Otto Dietsche,

lic. phil. nat. aus Lörrach (Baden).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1905

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0026

Sr. Excellenz

dem

Hochwürdigsten Herrn Erzbischof

Dr. Thomas Nörber

zu Freiburg i. Br.

in dankbarer Verehrung

zugeeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. d. Schweiz während der Zeit vom Juli 1903 bis zum März 1905 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hoch verehrten Lehrer für die mir erteilten Ratschläge und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

I. TEIL.

Derivate des Triphenylmethans.

EINLEITUNG.

Das Triphenylcarbinol, das im Jahre 1874 von Hemilian [1] durch Oxydation von Triphenylmethan zuerst dargestellt worden ist, hat lange Zeit im Wesentlichen nur insofern Interesse erregt, als es die Muttersubstanz der sogenannten Triphenylmethanfarbstoffe ist, die richtiger Triphenylcarbinolfarbstoffe zu benennen wären.

Erst im Jahre 1901 erschien eine wichtige Abhandlung von Herzig und Wengraf [2], in welcher darauf hingewiesen wurde, daß das Verhalten des Triphenylcarbinols in vieler Hinsicht recht merkwürdig ist, so merkwürdig, daß die Autoren sagen :

« Wir konnten bei diesem Studium die Überzeugung gewinnen, daß die Reaktionen des Triphenylcarbinols keineswegs von einer einheitlichen Formel ausgehend erklärt werden können, so daß man auch hier mit tautomeren Formen rechnen muß.

Das Triphenylcarbinol » ... « besitzt eine Gruppe, welche in vielen Beziehungen so reagiert wie die Hydroxylgruppe in einzelnen Phenolen und nament-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1206 (1874).
[2] Monatshefte f. Chemie **22**, 601 (1901).

lich in Säuren. Dieser Charakter erweist sich klar bei der überaus leichten Bildung der Alkyläther mit Alkohol und Schwefelsäure .... »

« Diesen Eigenschaften aber steht scharf die Indifferenz des Carbinols gegen Alkalien gegenüber ... »

« Wie die Acetylaurine läßt sich das Carbinol sehr leicht reduzieren, und man erhält mit Zink in Eisessig Triphenylmethan.

Eine nahe Beziehung mit dem O. Fischer'schen resp. Rosenstiehl'schen Äther [1] ergibt das Verhalten des Äthyläthers des Carbinols gegen Säuren, resp. Alkalien. Gegen letztere erweist sich der Äther vollkommen resistent, während schon ganz verdünnte Säuren denselben verseifen.

Sehr merkwürdig und interessant ist die leichte Überführbarkeit der Acetyl- und Äthyläther in einander .... »

« Schließlich möge noch die bemerkenswerte Tatsache erwähnt werden, daß die angebliche Hydroxylgruppe des Carbinols wohl mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid sich acetylieren läßt [2] .... »

« Es wird sich daher empfehlen, auch beim Triphenylcarbinol selbst zwei tautomere Formeln anzunehmen. Wollte man dies umgehen, so müßte man in diesem Körper einen Hydroxylrest sui generis annehmen, der in seinen Eigenschaften an ver-

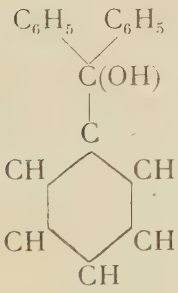
[1] Ann. d. Chem. **206,** 132 (1881); bezw. Compt. rend. **120,** 192, 264, 331 (1895).

[2] Vergl. hierzu Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 1834 (1902).

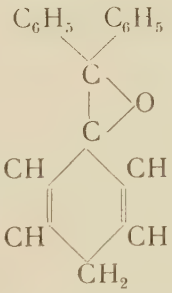
schiedene Körperklassen erinnert und sich mit keiner der bekannten Arten der Hydroxylgruppen ganz in Einklang bringen läßt.

Wir hätten dann beim Triphenylcarbinol folgende Configurationen anzunehmen :

I.



II.



Wir können uns nicht verhehlen, daß sich die Beweise für die Form II schwer werden erbringen lassen . . . »

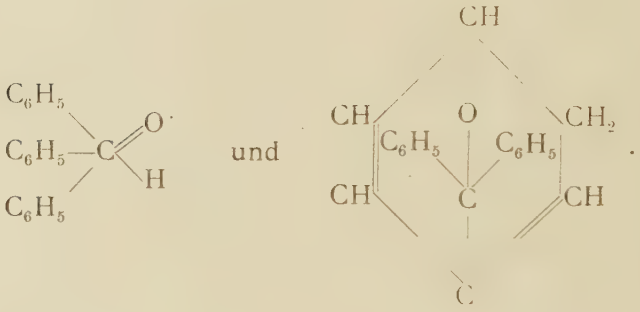
Sicher ist aber, das Form II die leichte Reduzierbarkeit, die Indifferenz gegen Alkalien » . . . « leicht erklären läßt. »

v. Baeyer und Villiger [1], die sich 1902 gleichfalls dem Studium des Triphenylcarbinols zuwandten, heben das experimentelle Ergebnis der Untersuchungen von Herzig und Wengraf hervor und charakterisieren das Verhalten des Carbinols folgendermaßen : « Die bisher bekannten Reaktionen des Triphenylcarbinols lassen, mit Ausnahme der leichten Reduzierbar-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3015 (1902).

keit mit Zinkstaub und Eisessig, diesen Körper als ein Mittelding zwischen Alkohol und Säure erscheinen. » Die obige tautomere Formel des Triphenylcarbinols berücksichtigen v. Baeyer und Villiger allerdings nicht. Sie selbst ziehen zwei weitere tautomere Formeln in Betracht :

I. II.



Die Formel I beruht auf der « allerdings gewagten Annahme eines sechswertigen Kohlenstoffs » und könnte erklären, daß das Verhalten des Triphenylcarbinols an das der Aldehyde und Ketone erinnert. Allein schließlich adoptieren v. Baeyer und Villiger keine der beiden letzteren Formeln ; sie äußern vielmehr die Ansicht, « daß die Aktivität des Triphenylcarbinols nicht auf einer tautomeren Umlagerung oder auf der Mitwirkung einer einzelnen Phenylgruppe beruht, sondern daß sie der Hydroxylgruppe ihren Ursprung verdankt, welche durch den ganzen mit ihr in Verbindung stehenden Complex aktiviert wird. »

Bei dieser Sachlage gewann das Studium der ein-

fachen Substitutionsprodukte und Homologen des Triphenylmethans ein erhöhtes Interesse. Es wurde fast gleichzeitig von zwei Seiten her in Angriff genommen.

Tissier und Grignard [1] zeigten zunächst, daß die so außerordentlich fruchtbare Grignard'sche Methode [2] dazu dienen kann, Triphenylcarbinol und zahlreiche Derivate desselben in einfacher Weise zu synthetisieren.

Unmittelbar darauf erschien die erste Arbeit von Bistrzycki und Herbst [3], welche das p-Oxytriphenylcarbinol auf eine unerwartete Weise gewannen durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der p-Oxytriphenylessigsäure. Das weitere Studium dieses p-Oxytriphenylcarbinols führte zu dem theoretisch überaus wichtigen inneren chinoiden Anhydrid, dem Diphenylchinomethan [4], das später v. Baeyer und Villiger unter dem Namen «p-Fuchson» zur Grundlage für die Nomenklatur und theoretischen Ableitung der Triphenylmethanfarbstoffe machten.

Was nun die monomethylierten Triphenyl-methane und -carbinole betrifft, so waren solche schon aus den

[1] Compt. rend. **132,** 1182 (1901); vergl. Chem. Centralblatt **1901,** II, 622.

[2] Zusammenfassende Darstellungen der Grignard'schen Methode sind die folgenden:

a) Klages, Chem. Zeitung **1905,** Nr. 2.

b) C. E. Waters; Am. Chem. Journ. **33,** 304 (1905).

c) Jul. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Stuttgart, Enke; 1905.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3073 (1901); **35,** 3133 (1902).

[4] Ebenda **36,** 2333 (1903).

Arbeiten von Hemilian [1] und E. und O. Fischer [2] bekannt; jedoch bestanden Zweifel über die Konstitution einiger derselben.

Sichere Aufklärung und Vervollständigung brachten die Arbeiten von Bistrzycki und Gyr [3].

Das Diphenyl-o-tolylcarbinol erhielten dieselben nach der Methode von Grignard aus o-Toluylsäuremethylester, Brombenzol und Magnesium. Gleichzeitig wurde es auch von Acree [4] aus Benzophenon und o-Tolylmagnesiumbromid hergestellt. Den entsprechenden Methankörper gewannen Bistrzycki und Gyr durch Reduktion des Carbinols beim Kochen seiner Eisessiglösung mit geraspeltem Zink in derselben Art, wie Herzig und Wengraf [5] Triphenylmethan aus dem Carbinol erhalten hatten.

In ganz analoger Weise wie das o-Isomere wurde das Diphenyl-m-tolylcarbinol von Bistrzycki und Gyr einerseits, von Acree anderseits dargestellt. Das zugehörige Methan ist zuerst von E. und O. Fischer [6] aus dem Leukanilin durch Eliminierung der Aminogruppen erhalten worden. Es ist nach Bistrzycki und Gyr [7] mit dem Diphenyl-m-tolylmethan von

[1] Ebenda **7,** 1209 (1874) und **16,** 2368 (1883).

[2] Ann. d. Chem. **194,** 263, 265, 282 (1878).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 656, 1245, 3696 (1904).

[4] Ebenda **37,** 993 (1904).

[5] Monatshefte f. Chem. **22,** 604 und 613 (1901), und Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2107; vergl. Acree, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 616 (1904), und Am. Chem. Journ. **33,** 195 (1905).

[6] Ber. d. D. chem. Ges. **9,** 899 (1876), und Annal. d. Chem. **194,** 282 (1878).

[7] l. c. 1247 und 3698; vergl. E. u. O. Fischer l. c. 3360.

Hemilian [1] identisch und wurde von ersteren Autoren durch Reduktion ihres Diphenyl-m-tolylcarbinols gewonnen.

Das Diphenyl-p-tolylcarbinol wurde von Bistrzycki und Schick [2] durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus Diphenyl-p-tolylessigsäure dargestellt, sowie von Bistrzycki und Gyr aus p-Toluylsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Acree [3] erhielt es: 1. aus Phenylnatrium und Phenyl-p-tolylketon; 2. aus p-Tolylnatrium und Benzophenon; 3. aus p-Tolylmagnesiumbromid und Benzophenon. Gomberg [4] gewann das Diphenyl-p-tolylchlormethan, das leicht in das Carbinol übergeführt werden kann, durch Condensation von Benzophenonchlorid mit Toluol in Schwefelkohlenstofflösung mittelst Eisenchlorid.

Das Diphenyl-p-tolylmethan ist auf verschiedenen Wegen von E. und O. Fischer [5], Hemilian [6], Guyot [7], Bistrzycki und Gyr [8] und Gomberg [9] erhalten worden.

Diese Homologen des Triphenylcarbinols haben nicht nur wegen ihrer Beziehung zu den Triphenylmethanfarbstoffen Interesse, sondern auch in physika-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 2368 (1883).
[2] Ebenda **37,** 656, Anm. 3 (1904).
[3] Ebenda **37,** 992 (1904).
[4] Ebenda **37,** 1632 (1904).
[5] Annal. d. Chem. **194,** 263, 265 (1878).
[6] Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 2369 (1883).
[7] Bull. d. la Soc. chim. (3) **17,** 979 (1897).
[8] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 658 u. 659 (1904).
[9] l. c.

lischer Hinsicht. Beim Diphenyl-m-tolylmethan hat Hemilian nämlich eine auffallende Tribolumineszenz beobachtet. Nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von Bistrzycki und Landtwing zeigen auch einige andere Triphenylmethanderivate eine solche Lichterscheinung beim Zerreiben.

Es schien nicht überflüssig, weitere Homologe und Analoge des Triphenyl-methans und -carbinols herzustellen und näher zu untersuchen.

Ich habe mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki dieser Aufgabe unterzogen und berichte darüber im ersten Teile der vorliegenden Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Anissäuremethylester,

Der Methylester der Anissäure ist zuerst von Cahours [1] dargestellt worden, indem er Anissäure mit Holzgeist und konzentrierter Schwefelsäure destillierte. Das übergehende Öl wurde bald fest und schmolz nach der Reinigung bei 46-47°. Über die Ausbeute machte Cahours keine Angaben.

Später haben Ladenburg und Fitz [2] den Ester gewonnen durch Erhitzen von p-Oxybenzoesäure mit Methyljodid und Kali. Sie beobachteten den Schmelzpunkt 45°.

Sehr leicht wurde der für die vorliegende Arbeit

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. **56,** 311 (1845).
[2] Ebenda **141,** 252 (1867).

notwendige Ester erhalten nach der von E. Fischer und Speier [1] angegebenen Esterifizierungsmethode, d. h. durch Kochen der Säure mit dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure:

50 g Anissäure wurden in einem Literkolben in 350 g Methylalkohol, in den man vorher 11,3 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet hatte, gelöst und die Flüssigkeit am Rückflußkühler etwa 5 Stunden lang im Sieden erhalten. Um zu erkennen, ob die Esterifizierung beendet sei, wurde eine kleine Probe der Lösung mit stark verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, der abgeschiedene, feste Ester abfiltriert und das alkalische Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Lösung klar blieb, wenn die Anissäure (im Wesentlichen) esterifiziert war.

Nun wurde der überschüssige Methylalkohol aus der Hauptmenge auf dem Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende dicke Öl wurde in 1-2 l Wasser gegossen, wobei es erstarrte. Darauf wurden zur Entfernung geringer Mengen von unveränderter Anissäure etwa 20 ccm Sodalösung hinzugegeben, sodann der Ester abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Schließlich wurde er in einer geringen Menge Methylalkohol, in dem er auch in der Kälte reichlich löslich ist, umkrystallisiert. Die erhaltenen silberglänzenden, rhombenförmigen, weißen Blättchen rochen anisartig und zeigten den Schmelzpunkt 50°, nachdem die Substanz schon vorher etwas zusammengesintert war.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1150, 3253 (1895).

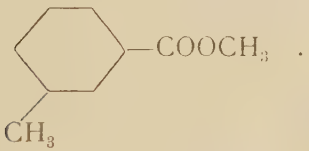
Die Ausbeute betrug 46 g, d. h. 85 % der theoretisch möglichen.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

0,1971 g Substanz lieferten
0,4694 g Kohlendioxyd und
0,1090 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:
C	64,94 %	65,06 %
H	6,14 %	6,02 %

m-Toluylsäuremethylester,



Ganz ähnlich wie der vorstehende Ester wurde der der m-Toluylsäure erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von 50 g m-Toluylsäure in 120 g dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand im Scheidetrichter zweimal mit verdünnter Sodalösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nachdem der Ester von der wässerigen Schicht getrennt war, wurde er in Äther gelöst und über frisch geglühtem Kaliumkarbonat 12 Stunden getrocknet. Der Äther wurde nun möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand unter ver-

mindertem Druck (78 mm) bei 145° rektifiziert. Die Ausbeute betrug 43 g oder 78 % der theoretisch möglichen.

Der Ester ist bereits von Kellas [1] dargestellt worden, welcher angibt, daß der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 214-215° liegt. Ganz neuerdings ist der Äthylester von Acree [2] in ähnlicher Weise gewonnen worden.

p-Tolylbrommagnesium,

Zur Ausführung der Grignard'schen Reaktion ist es ein Haupterfordernis, daß sämtliche Apparate und Reagentien absolut trocken sind. Der dazu verwendete Äther wurde nach der Vorschrift von F. Ullmann und Münzhuber [3] folgendermaßen getrocknet:

300 ccm Äther werden mit einer erkalteten Mischung von 25 ccm destillierter Schwefelsäure und 25 ccm Wasser in einem Scheidetrichter gehörig geschüttelt, wobei die Schwefelsäure den vorhandenen Alkohol und das Wasser fast vollständig bindet.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 245 (1897); vergl. Rec. des trav. chim. d. Pays Bas **20,** 169 (1901).

[2] Americ. Chem. Journal **33,** 194 (1905).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 406, Anm. 2 (1903); vergl. F. Ullmann, Travaux pratiques de Chim. organ. Paris 1904, S. 125.

Nachdem sich die Schichten getrennt haben, läßt man die Ätherschicht in eine dickwandige Flasche fließen, in die man etwa 1 g metallisches, in feine Fäden gepreßtes Natrium hineingebracht hat. Man verschließt die Flasche hierauf mit einem Chlorcalciumrohr und läßt stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Der dann vom Natrium abgegossene Äther hat sich bei den folgenden Versuchen als genügend trocken erwiesen.

Bei der Bereitung des p-Tolylmagnesiumbromids folgte ich im Wesentlichen den bewährten Angaben von Tissier und Grignard [1] und v. Baeyer und Villiger [2].

In einen mit Kugelkühler versehenen Literkolben bringt man 7 g in kleine Stücke zerschnittenes Magnesiumband [3], bereitet hierauf eine Lösung von 50 g p-Bromtoluol in 65 ccm trockenem Äther und läßt davon mittels eines Hahntrichters 10-15 ccm auf das Magnesium fließen. Um den Eintritt der Reaktion zu beschleunigen, tut man gut, dem Gemisch einige Blättchen Jod hinzuzufügen. Die nach einigen Minuten beginnende Einwirkung ist so heftig, daß gekühlt und mit etwa 100 ccm Äther verdünnt werden muß. Durch diesen wird das bereits in weißen Flocken ausgeschiedene p-Tolylmagnesiumbromid (bezw. seine Ätherdoppelverbindung) gelöst und der Verlauf der

[1] Compt. rend. **132,** 1182 (1901).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3025 (1902).

[3] Klages, [Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 2637 (1902)] empfiehlt Magnesiumspähne aus der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen b. Bremen.

Reaktion ein gleichmäßigerer. Man läßt nun den Rest der Bromtoluollösung tropfenweise zufließen, wodurch die Flüssigkeit in regelmäßigem, schwachem Sieden erhalten wird. Läßt dieses nach, so wird bis zur vollständigen Lösung des Magnesiums noch etwa 1 $^1/_2$ Stunden auf dem Sicherheitswasserbade erhitzt. Die erhaltene ätherische Lösung ist dunkel gefärbt, was wahrscheinlich von Verunreinigungen des Magnesiums herrührt. Sie gelangt ohne weitere Reinigung zur Weiterverarbeitung. Kann sie nicht sogleich verwendet werden, so ist sie vor dem Zutritt von feuchter Luft zu schützen, indem das Gefäß mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wird.

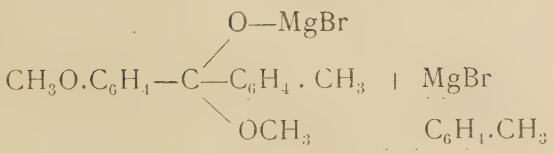
Di-p-tolyl-p-anisylcarbinol.

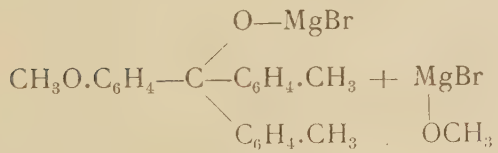
Die Reaktion zwischen p-Anissäuremethylester und dem p-Tolylmagnesiumbromid vollzieht sich im Sinne folgender Gleichungen :

I. $CH_3O.C_6H_4-C(=O)-OCH_3 + C_6H_4(MgBr).CH_3 =$

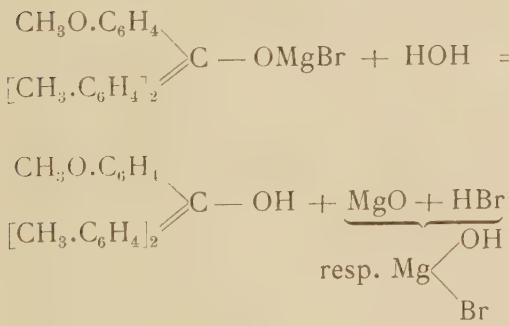
$CH_3O.C_6H_4-C(-O-MgBr)(-C_6H_4.CH_3)-OCH_3$.

II.

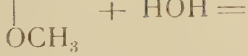




III.



IV.



26,3 g Anissäuremethylester werden in 50 ccm trockenem Äther gelöst und tropfenweise mittelst eines Hahntrichters dem p-Tolylmagnesiumbromid (S. 21) unter gelindem Erwärmen auf dem Sicherheitswasserbade zugesetzt. In dem Maße, wie der Ester zufließt, scheidet sich ein grünlich-gelbes, in Äther unlösliches Öl aus. Die verschiedenen Versuche zeigten, daß es bezüglich der Ausbeute am

besten ist, wenn das Gemisch wenigstens 4 Stunden lang erhitzt und darauf noch etwa 12 Stunden stehen gelassen wird. Dann zersetzt man die Reaktionsmischung ganz allmählich mit Eiswasser, in dem 30 g konzentrierte Schwefelsäure gelöst sind, um damit das sich bildende Magnesiumoxyd, bezw. basische Magnesiumbromid zu lösen. Unter heftiger Reaktion werden die Magnesiumverbindungen zerlegt, und es entsteht eine klare, in zwei Schichten getrennte Lösung. Die wässerige Schicht wird nun von der ätherischen abgehoben und aus letzterer der Äther abgedunstet. Das zurückbleibende dickflüssige Öl wird zur Reinigung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst gehen einige Tropfen einer rotbraunen Flüssigkeit über (unreines Bromtoluol ?), sodann allmählich eine etwas größere Menge unverbrauchten Esters, der sich im Kühler krystallisiert abscheidet. Erst wenn das überdestillierende Wasser ganz klar und geruchlos ist, wird der Prozeß unterbrochen. Der jetzt dunkelgelbe, zähflüssige Rückstand wird mechanisch möglichst vom Wasser getrennt und einige Tage in die Kälte gestellt, wodurch er zunächst harzig, nach und nach aber krystallinisch wird. Dieses noch unreine Carbinol wird auf Ton getrocknet und in Ligroïn gelöst, worin es allerdings sehr schwer löslich ist, und aus dem es leicht als Öl ausfällt. Man läßt die filtrierte Ligroïnlösung an der Luft abdunsten, wodurch man einen dicken Krystallbrei erhält, der nach dem Abpressen auf Ton fast reines Carbinol darstellt. Durch Umkrystallisieren, und zwar jetzt aus heißem Ligroïn, in dem es nun

bedeutend leichter löslich ist, erhält man Krystalle, welche eine Kombination des Pentagondodekaeders $\{210\}\frac{\infty O2}{2}$ mit dem Oktaeder zeigen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug im besten Falle 15 g, d. h. 32 % der theoretisch möglichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°; bei etwa 155° tritt eine Gasentwicklung (Methylalkohol ?) in der Schmelze, die sich gelb färbt, auf. Der Körper ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, desgleichen in Eisessig, in letzterem mit gelblicher Färbung, die bei Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure in dunkelbraun übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure braun gefärbt. Mit reiner Schwefelsäure übergossen, färbt sich die Substanz braunschwarz und geht zum Teil mit gelbbrauner Farbe in Lösung.

Es wurde gelegentlich auch versucht, das Rohprodukt durch Kochen mit alkoholischem Kali zu reinigen, d. h. vom beigemengten Ester zu befreien. Allerdings wurde dabei auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung sofort ein weißer, flockiger Niederschlag ausgefällt, der sich nach dem Krystallisieren aus Ligroïn als das Carbinol erwies ; doch waren die erhaltenen Ausbeuten sehr gering.

Das Gleiche war der Fall, als probiert wurde, das Rohcarbinol dadurch zu reinigen, daß es in das unten beschriebene Chlorid übergeführt wurde [1], das sich in das Carbinol leicht zurückverwandeln läßt.

[1] Vergl. Tarczyński, Inaugural-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1904, S. 46.

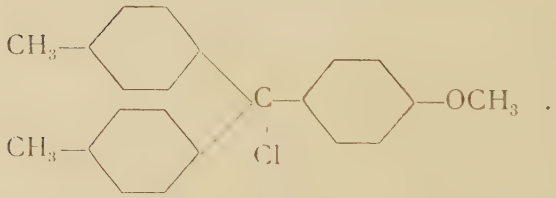
Es wurden nämlich dabei aus 92 g Bromtoluol nur 14 g des reinen Chlorides erhalten, das, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure behandelt, nur 10 g reines Carbinol lieferte.

Die Analyse der über Paraffin im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

0,1986 g Substanz lieferten
0,6026 g Kohlendioxyd und
0,1238 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2$:
C	82,74 %	83,02 %
H	6,92 %	6,91 %

Di-p-tolyl-p-anisylchlormethan,



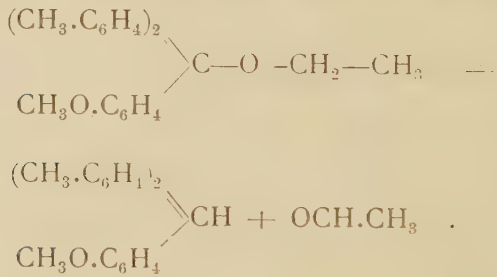
In einem Erlenmeyerkolben löst man 2 g reines Carbinol in trockenem Äther und schließt jenen mit einem doppelt durchbohrten Korken. Durch die eine Bohrung leitet man etwa ½ Stunde lang trockenes Salzsäuregas ein. Die überschüssige Salzsäure kann durch die andere Bohrung, die ein Gasableitungsrohr trägt, entweichen. Schon beim Eintritt der ersten Salzsäureblasen beginnt die Chloridbildung, was an

der sofort auftretenden Gelbfärbung und Temperaturerhöhung zu erkennen ist. Nach und nach wird die Farbe der Flüssigkeit dunkler, bis sie im auffallenden Lichte schwarzgrün, im durchfallenden schmutzig braun erscheint. Bald scheiden sich Krystalle des Chlorides, das in Äther ziemlich schwer löslich ist, aus. Man bringt jetzt den ganzen Kolbeninhalt in eine Krystallisierschale und läßt den Äther im Vakuum verdunsten. An den Wandungen scheiden sich dabei große, rhombische Tafeln ab, die durch anhaftende Mutterlauge dunkelgrün gefärbt sind. Sie werden auf Ton abgepreßt, in einem Schälchen durch Auftropfen von trockenem Äther gewaschen, noch feucht wieder auf eine sorgfältig abgeriebene und mit Äther abgespritzte Tonplatte gestrichen und abermals im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Krystalle sind jetzt nur noch schwach gelb gefärbt, nehmen aber bei längerem Stehen, besonders am Lichte, eine dunklere Färbung an. Sie schmelzen bei 154° unter Gelbfärbung nach kurz vorhergehendem Erweichen. Erhitzt man nur wenig höher, so tritt eine deutliche Gasentwicklung ein, indem die Färbung dunkler wird.

Die Ausbeute ist bei Verwendung von reinem Carbinol eine befriedigende; sie beträgt 1 ½ g reines Chlorid, d. h. 67 % der theoretisch möglichen. Die Substanz ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, erheblich schwer in Äther und Ligroïn; löslich auch mit bräunlichgelber Farbe in Eisessig, aus dem dann auf Zusatz von etwas Wasser das Carbinol in großen Krystallen erhalten wird. Selbst

minutenlanges Kochen mit Eisessig verändert das Chlorid nicht. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure[1] oder (nach Gomberg[2]) einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure (3 : 1) wird das Chlorid zersetzt unter gleichzeitiger starker Entwicklung von Salzsäuregas. Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so fällt das Carbinol aus. Dieselbe Umwandlung in das Carbinol erfährt das Chlorid beim Kochen mit Natriumacetatlösung.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol scheint das Chlorid merkwürdigerweise nicht, wie man erwarten sollte, in den entsprechenden Äther, sondern in das Methan überzugehen unter Bildung von Aldehyd:

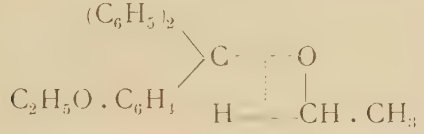


Der Aldehydgeruch war deutlich wahrnehmbar; doch gelang es leider nicht, den vermuteten Methankörper zu fassen, da das aus der alkoholischen Lösung isolierte Reaktionsprodukt ölig blieb. Eine ähnliche Zersetzung hat schon Gomberg[3] beobachtet, der beim Kochen von Tri-p-tolylchlormethan mit

[1] Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 384 (1903).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 1627 (1904).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 2399 (1902).

Alkohol Tritolylmethan erhielt, « wobei der Alkohol zu Acetaldehyd oxydiert wurde ».

Ganz analog dürfte auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid auf den p-Äthoxytriphenylcarbinäthyläther verlaufen, in dem dabei nach Bistrzycki und Herbst [1] gleichfalls die Äthoxygruppe am Methankohlenstoffatom durch Wasserstoff ersetzt wird :



Auch das Di-p-anisylphenylchlormethan von Hallensleben [2] geht beim Kochen mit Äthylalkohol in das entsprechende Methan über, während das Anisyldiphenylchlormethan beim Aufkochen mit « Alkoholen » das entsprechende Carbinol liefert.

Schließlich soll noch der Versuch Erwähnung finden, das Chlorid aus dem Carbinol in Ligroïnlösung darzustellen, wie es Gomberg [3] für das Di-p-tolylphenylcarbinol angegeben hat. Die Reaktion geht glatt vor sich ; das Chlorid scheidet sich, da es in Ligroïn schwer löslich ist, sofort in großen Krystallwarzen aus, die in der oben angegebenen Weise gereinigt werden.

Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator lieferte

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3135 (1902) u. **36,** 3571 (1903).
[2] Inaugural-Dissertation, Würzburg, 1904, S. 17.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 1631 (1904).

das Produkt beim Verbrennen mit vorgelegter Silberspirale, resp. bei der Chlorbestimmung nach Carius folgende Resultate :

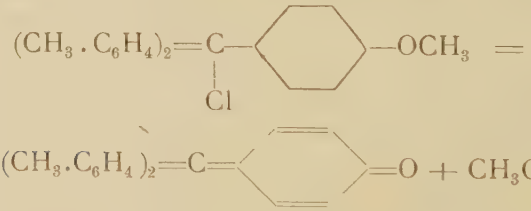
I. 0,2144 g Substanz gaben
0,6188 g Kohlendioxyd und
0,1293 g Wasser.

II. 0,1990 g Substanz gaben
0,0820 g Silberchlorid.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{22}H_{21}OCl$:
C	78,70 %	—	78,45 %
H	6,42 %	—	6,24 %
Cl	—	10,19 %	10,55 %

Abspaltung von Methylchlorid.

Um das vorstehende « Carbinolchlorid [1] » in das zugehörige Chinomethanderivat überzuführen, wurde es erhitzt. Nach dem Befunde von Bistrzycki und Herbst [2] bei dem p-Methoxytriphenylchlormethan war dabei die Abspaltung von Methylchlorid zu erwarten :



[1] Hinsichtlich dieser Bezeichnung vergl. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 598 (1904).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2336 (1903).

Die Reaktion läßt sich bequem in dem von Bistrzycki angegebenen Kölbchen, wie es zu Kohlenoxydabspaltungen Anwendung findet, ausführen:

Man bringt in dasselbe eine gewogene Menge des Chlorides und verschließt das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Mittelst eines langsamen Stromes von trockenem Kohlendioxyd wird alle Luft aus dem Apparat verdrängt. Wenn dies geschehen, erhitzt man den Kolben im Schwefelsäurebad allmählich bis auf die Temperatur von 154°, dem Schmelzpunkt der Substanz. Sogleich beginnt die Zersetzung. Das entweichende Methylchlorid wird im Stickstoffapparat von Schiff[1] über analytischer Kalilauge aufgefangen. Es muß nach und nach bis auf 175° erhitzt werden, bis die Entwicklung von Methylchlorid aufgehört hat, d. h. bis man keine Zunahme im Eudiometer mehr konstatieren kann.

Es lieferten so

1,4780 g des Chlorides
41,4 ccm Methylchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{21}OCl—CH_3Cl$:
CH_3Cl 6,89 %	14,87 %

Wenngleich wegen der erheblichen Löslichkeit des Methylchlorides eine quantitative Abspaltung nicht erwartet werden durfte, so ist es doch auffallend, daß die erhaltene Menge des Gases eine relativ viel geringere ist, als sie von Bistrzycki und

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885 (1880).

Herbst [1] beim p-Methoxytriphenylchlormethan und von Tarczyński [2] beim 3,4-Dimethoxytriphenylchlormethan gefunden wurde.

Der tiefrot gefärbte Erhitzungsrückstand wurde mit trockenem Benzol, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen und durch Zusatz von warmem Ligroïn ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag war ausgesprochen bräunlichgelb und krystallinisch. Leider gelang es nicht trotz wiederholter Versuche und mehrfach erneuter Darstellung der Substanz, das Produkt in wirklich krystallisiertem Zustande zu erhalten. Es löst sich leicht in kochendem Eisessig mit bräunlichgelber Farbe, wenig in kochendem Alkohol, wie auch in Äther, in welchem es übrigens verharzt. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist es mit grüner Farbe löslich. Die Analyse des im Vakuumexsiccator über Paraffin getrockneten Produktes lieferte zwar Zahlen, die gut auf das erwartete Ditolylchinomethan stimmten :

0,1780 g Substanz gaben
0,5736 g Kohlendioxyd und
0,1050 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O$:
C	87,88 %	88,10 %
H	6,55 %	6,29 %

Dennoch ist es wenig wahrscheinlich, daß in

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2336 (1903).
[2] Inaugural-Diss. Freiburg (Schweiz), Seite 49.

diesem Körper wirklich das gesuchte Chinoïd [1] vorliegt. Von einem solchen ist nämlich, wie Bistrzycki und Herbst gezeigt haben, zu erwarten, daß es leicht verschiedene Additionsreaktionen eingehe, insbesondere leicht Wasser oder die Elemente der Kalilauge addiere. Das p-Fuchson selbst addiert z. B. Wasser, wenn man es in Alkohol löst und mit der äquimolekularen Menge normaler Kalilauge aufkocht. Auf Zusatz von kalter, stark verdünnter Essigsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung das Oxytriphenylcarbinol (β-Form) aus.

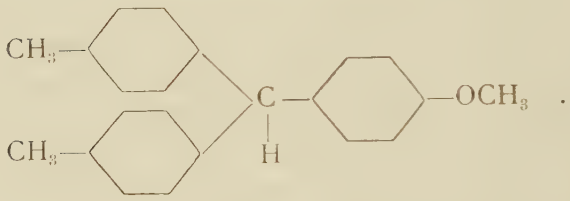
Das obige Produkt dagegen blieb selbst beim längeren Kochen mit alkoholischem Kali unverändert und erwies sich auch sonst als recht indifferent. Es ließ sich z. B. aus einer Acetonlösung mit Wasser ausfällen, ohne die Elemente desselben zu addieren [2]. Endlich ist hervorzuheben, daß der Körper keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Er beginnt bei etwa 175° sich braun zu färben; von etwa 200° an tritt eine geringe Gasentwicklung unter teilweisem Schmelzen ein, bis bei etwa 215° die Schmelze klar wird. Seine Natur konnte bis jetzt nicht ermittelt werden. Da er nicht die Garantieen der Einheitlichkeit bot, wurde von einer Molekulargewichtsbestimmung vorläufig abgesehen. Größere Mengen der Verbindung zu beschaffen, ist recht

[1] Als Chinoïd bezeichnet Bistrzycki jeden Chinonabkömmling, in dem ein Chinonsauerstoffatom oder beide substituiert sind. Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3564.

[2] Vergl. z. B. Auwers und Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3240 (1903).

schwierig, weil die Krystallisation des erforderlichen Carbinols von Zufälligkeiten abhängt und meist eine recht langwierige ist.

Di-p-tolyl-p-anisylmethan,



1 g des obigen Carbinols wird mit 2 g geraspeltem Zink und 20–30 ccm Eisessig 2–3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die zuerst auftretende, dunkelorangegelbe Färbung verschwindet nach etwa einer Stunde; die Flüssigkeit erscheint dann vollständig farblos. Die Reduktion ist jedoch erst vollendet, wenn eine kleine Probe der Lösung, mit Salzsäure erwärmt, keine Gelbfärbung mehr erkennen läßt. Ist dies der Fall, so filtriert man vom Zink ab und läßt erkalten. Durch Eingießen der Lösung in kaltes Wasser fällt der Methankörper in großen, weißen Flocken aus, die sich aber schnell zu halb harzigen Klumpen zusammenballen. Man sammelt dieselben und trocknet sie auf Ton. Dieses Rohprodukt ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Äther, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

Es war nicht möglich, den Körper krystallisiert zu erhalten, weder aus einer Chloroform-Methyl-

alkohol-, noch aus einer Äther-Alkoholmischung [1]. Schließlich wurde das Rohprodukt in Eisessig gelöst und mit 50 %iger Essigsäure sehr vorsichtig gefällt, wobei sich die Verbindung in feinen, weißen Flocken abschied. Sie muß schnell abfiltriert und über Natronkalk getrocknet werden, da sie sich sonst wieder zu einer halbfesten Masse zusammenballt. Die erhaltene Ausbeute an Rohprodukt ist etwa quantitativ. Nach dem Trocknen zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 79°–81° und ihre Analyse ergab folgende Zahlen :

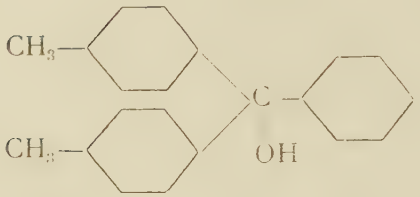
0,1644 g Substanz lieferten
0,5248 g Kohlendioxyd und
0,1096 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O$:
C	87,08 %	87,42 %
H	7,41 %	7,29 %

Da das Diphenyl-m-tolylmethan, wie auf Seite 16 erwähnt, eine deutliche Triboluminescenz gezeigt hatte, wurde auch das vorliegende Methanderivat daraufhin untersucht, jedoch mit negativem Erfolge ; möglicherweise würde ein krystallisiertes Produkt dieser Art doch beim Zerreiben leuchten.

[1] Auch eine Reduktion des Carbinols nach der Vorschrift, welche Mothwurf, [Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 3155 (1904)] für die Darstellung des Tri-p-tolylmethans gegeben hat, hatte kein besseres Ergebnis.

Di-p-tolylphenylcarbinol,



Da, wie aus Vorstehendem erhellt, die Untersuchung des Di-p-tolyl-p-methoxyphenylcarbinols auf unerwartete Schwierigkeiten gestoßen war, wandte sich die Arbeit nun zum Studium anderer einfacher Derivate des Triphenylcarbinols, zunächst zu dem des Di-p-tolylphenylcarbinols, in der Meinung, daß die Kenntnis aller einfachen Abkömmlinge des Triphenylcarbinols zur Zeit ein gewisses Interesse beanspruchen dürfte.

Die Darstellung des Di-p-tolylphenylcarbinols erfolgte analog derjenigen des oben beschriebenen Methoxyabkömmlings:

Eine ätherische Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid, die in der auf Seite 21 und 22 angegebenen Weise aus 3 g Magnesium und 23 g p-Bromtoluol hergestellt worden war, wurde allmählich mit 10 g Benzoesäureäthylester versetzt. Die so erhaltene Organometallverbindung ist in Äther löslich, scheidet sich also nicht aus. Die Reaktionsmischung wird nun mit schwefelsäure- oder essigsäurehaltigem Eiswasser zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und ganz so,

wie auf Seite 24 angegeben, weiter behandelt. Das erhaltene Öl wird schneller fest als das oben erwähnte. Da das Carbinol in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht und selbst in Ligroïn ziemlich leicht löslich ist, so darf vom letzteren Lösungsmittel, das zur Krystallisation gewählt wurde, nur wenig verwendet werden, und muß die Lösung noch in eine Kältemischung gestellt werden. Man erhält so farblose, ziemlich große, oktaederähnliche Krystalle mit abgestumpften Ecken vom Schmelzpunkt 76°–77°. Bei etwa 195° beginnt in der geschmolzenen Substanz eine Gasentwicklung, die bis ungefähr 280° andauert. Beim Versetzen einer Eisessiglösung des Carbinols mit etwas konzentrierter Schwefelsäure wird jene zuerst grüngelb, nachher grün. Beim Verreiben mit Schwefelsäure färbt sich das Carbinol anfangs schwärzlich und geht dann mit grünlichbrauner Farbe in Lösung.

Die Ausbeute an Rohmaterial betrug im besten Falle 8 g, an reinem Carbinol 5 g, d. h. 26 % der theoretisch möglichen.

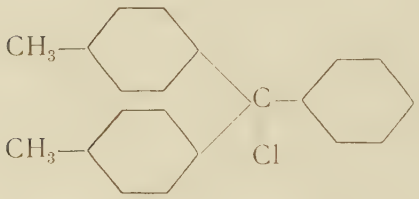
Die Elementaranalyse des im Vakuum über Paraffin getrockneten Körpers hatte folgendes Resultat :

0,1950 g Substanz gaben
0,6240 g Kohlendioxyd und
0,1244 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
C	87,28 %	87,50 %
H	7,09 %	6,94 %

Einige Zeit nach dem Abschluß dieser Versuche erschien eine Arbeit von Kliegl [1], der das Di-p-tolylphenylcarbinol auf die gleiche Weise dargestellt hat. Seine Angaben decken sich mit dem obigen Befunde.

Di-p-tolylphenylchlormethan,



Das dem vorstehenden Carbinol entsprechende Chlorid wurde analog dem auf S. 26 beschriebenen Chlormethan durch ½-stündiges Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut wasserfreie ätherische Lösung des Carbinols erhalten. Auch hier tritt alsbald eine tief dunkle Färbung ein. Durch Abdunsten lassen des Äthers und nochmaliges Waschen mit Äther erhält man in fast quantitativer Ausbeute etwas gelblich gefärbte, pyramidenförmige Krystalle mit rhombischer Grundfläche. Sie schmelzen bei 108° und sind schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, Ligroïn und Äther, etwas weniger leicht und mit gelber Farbe in Eisessig.

Die Chlorbestimmung nach Carius bestätigte, daß sich das erwartete Chlorid gebildet hatte :

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 86 (1905).

0,2046 g Substanz gaben
0,0926 g Silberchlorid.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}Cl$:
Cl	11,20 %	11,58 %

Dieses Chlorid ist vor kurzem, nachdem es von mir bereits erhalten worden war, auch von A. J. Lynn unter der Leitung von Gomberg[1] hergestellt worden und zwar auf dem gleichen Wege. Als Schmelzpunkt giebt Lynn 106–107° an und bemerkt, daß es «durch Wasser, Schwefelsäure etc. in das bei 79–80° schmelzende Carbinol umgewandelt wird.» Eine Analyse des letzteren führt er nicht an.

Di-p-tolylphenylmethan.

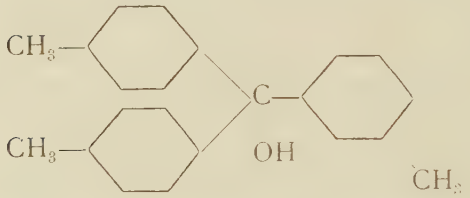
Die Reduktion des Carbinols wurde in derselben Weise, wie auf S. 34 beschrieben, ausgeführt und trat zweifellos ein. Es war mir jedoch nicht möglich, den Körper, der ein Öl darstellte, auf irgend eine Weise in analysierbarer Form zu erhalten.

In seiner S. 38 zitierten Abhandlung beschreibt Kliegl auch die Reduktion des Di-p-tolylphenylcarbinols zum entsprechenden Methan. Er konnte das erhaltene Rohprodukt zum Krystallisieren bringen, da er über Impfkrystalle verfügte, die auf einem andern Wege, nämlich durch Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, dargestellt worden waren.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1631 (1904).

Nach seinen Angaben erfordert die Krystallisation selbst unter Verwendung von Impfkrystallen gewisse Vorsichtsmaßregeln. Sein Methanderivat schmilzt bei 54–54,5°.

Di-p-tolyl-m-tolylcarbinol,



Die Darstellung dieses Carbinols geschieht, genau wie die der zwei oben beschriebenen, nach der Grignard'schen Methode. Die Reaktion verläuft sehr glatt, und das erhaltene Öl erstarrt schon nach wenigen Stunden. Krystallisiert wird das fast reine Produkt aus 70 %iger Essigsäure oder aus Alkohol, dem eine Spur Wasser zugesetzt wird. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man farblose, prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkt 95–96,5°. Sie sind sehr leicht löslich in Benzol, leicht auch in kaltem Methylalkohol, Ligroïn und Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit bräunlichgelber Farbe, die einen Stich ins Grünliche aufweist. Die Ausbeute läßt nichts zu wünschen übrig: Von 3 g Magnesium, 21,5 g p-Bromtoluol und 9,5 g m-Toluylsäuremethylester ausgehend, erhielt ich 16 g Rohmaterial, welche etwa 10–12 g, d. h. ungefähr 63 % reines Carbinol lieferten.

Die Verbrennung des bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Natronkalk getrockneten Produktes ergab folgendes Resultat :

0,2070 g Substanz lieferten
0,6625 g Kohlendioxyd und
0,1404 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O$:
C	87,28 %	87,42 %
H	7,54 %	7,29 %

Verschiedene Versuche, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die wasserfreie ätherische Lösung des Carbinols dessen Chlorid herzustellen, blieben erfolglos ; es scheint sich dieses gar nicht gebildet zu haben.

Di-p-tolyl-m-tolylmethan.

Die Reduktion des Carbinols mit geraspeltem Zink und Eisessig wurde ebenfalls ausgeführt ; das Reaktionsprodukt konnte aber nicht rein dargestellt werden. Beim Ausfällen aus Eisessiglösung scheidet sich zwar ein fester, flockiger Körper aus, der aber schon beim Filtrieren oder beim Trocknen über Natronkalk wieder ölig wird. Er ist selbst beim Erwärmen auffallend wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol dagegen leicht in Äther.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die untersuchten Carbinole und ihre Derivate, welche sämtlich 2 p-Tolylgruppen enthalten und mit Hilfe von p-Bromtoluol hergestellt worden sind, sehr viel schwerer zu krystallisieren und zu reinigen sind als die entsprechenden Derivate des Triphenylcarbinols. Die Untersuchung konnte deshalb nicht annähernd so weit ausgedehnt werden, als beabsichtigt war. Der Grund für dieses unliebsame Verhalten der Di-p-tolylderivate läßt sich mit aller Sicherheit nicht angeben, jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten. Es ist nämlich bereits mit Bestimmtheit festgestellt, daß sich bei der Grignard'schen Reaktion Nebenprodukte bilden, indem das Magnesium die Arylbromide nicht allein addiert, z. B. im Sinne der Gleichung:

$$Mg + CH_3.C_6H_4.Br = Mg\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ Br \end{matrix}.$$

sondern aus ihnen auch in untergeordnetem Maße Brom abspaltet unter Bildung von Diphenylverbindungen [1]:

$$Mg + 2\,CH_3.C_6H_4Br = MgBr_2 + CH_3.C_6H_4 - C_6H_4.CH_3.$$

Es läßt sich nun erwarten, daß diese Nebenreaktion beim Bromtoluol etwas leichter vor sich geht als beim Brombenzol, und daß dementsprechend die mit Hilfe von Bromtoluol hergestellten Triphenyl-

[1] Vergl. z. B. Chem.-Ztg. **1905**, S. 23 (1. Spalte).

carbinolderivate stärker verunreinigt seien, als die vermittelst Brombenzol erhaltenen. Für diese Anschauung spricht der Umstand, daß bei den oben geschilderten Reaktionen stets ein nicht ganz unbeträchtlicher Teil des Esters unverändert blieb (weil er nicht genügend Tolylmagnesiumbromid zur quantitativen Reaktion vorfand). Da das entstandene Carbinol von ähnlicher indifferenter Natur ist wie das — nach obiger Annahme — daneben gebildete Ditolylprodukt, ließ sich eine chemische Trennung beider Verbindungen nicht herbeiführen. So wird es erklärlich, weshalb diese ditolylierten Carbinole so schwer zum Krystallisieren zu bringen waren.

Übrigens haben auch andere mit ähnlichen Krystallisationsschwierigkeiten bisweilen zu kämpfen gehabt, so v. Baeyer und Villiger [1] beim p-Anisyldiphenylcarbinol, das anderseits Bistrzycki und Herbst [2] ohne jede Schwierigkeit nach der gleichen Methode erhielten [3]. Möglicherweise spielt hierbei die Art des verwendeten Magnesiums (vergl. S. 21) und seine Auflösungsgeschwindigkeit eine Rolle, worüber im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt werden sollen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3027 (1902).

[2] Ebenda **36,** 2335 (1903).

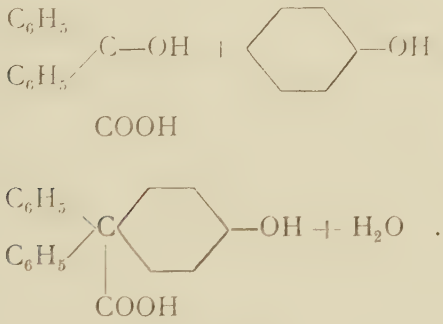
[3] Auch ich habe, um die Grignard'sche Methode kennen zu lernen, dieselbe zunächst zur Darstellung dieses Carbinols verwandt und es sofort gut krystallisiert erhalten.

II. TEIL.

Derivate des Phenylfluorens.

EINLEITUNG.

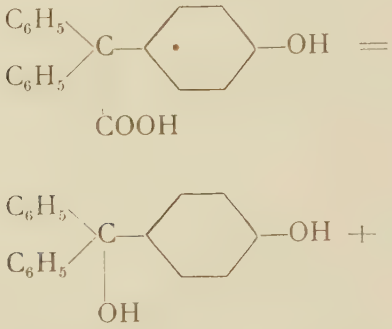
Die auf Seite 13 flüchtig erwähnte p-Oxytriphenylessigsäure erhielten Bistrzycki und Nowakowski [1] durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol bei Gegenwart von Zinntetrachlorid:



Als die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wurde, machten Bistrzycki und Herbst [2] die Beobachtung, daß sie schon bei gewöhnlicher

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).
[2] Ebenda **34**, 3073 (1901).

Temperatur quantitativ Kohlenoxyd abspaltete und in p-Oxytriphenylcarbinol überging :



Diese Reaktion war ungemein überraschend, da eine derartige Veränderung der Carboxylgruppe bei einer einwertigen Säure unter der Einwirkung von Schwefelsäure bis dahin nie beobachtet worden war.

Naturgemäß drängte sich sofort die Frage auf, welches der Grund dieses abnormen Verhaltens der p-Oxytriphenylessigsäure sei. War es bedingt durch ihre tertiäre Natur, oder lag der Grund darin, daß drei Aryle [1] an das Kohlenstoffatom gebunden sind, welches die Carboxylgruppe trägt, oder war die Ursache in noch anderen Verhältnissen zu suchen ?

Zur Entscheidung dieser Frage wurde im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die noch nicht abgeschlossen ist.

Zunächst wurde festgestellt, daß nicht nur die Oxytriphenylessigsäure, sondern auch andere Sub-

[1] Vorländer, Journal f. prakt. Chemie [2] **59**, 248.

stitutionsprodukte der Triphenylessigsäure, wie auch letztere selbst die gleiche Reaktion zeigen [1].

Eine weitere Reihe von Versuchen ergab, daß die gleiche Kohlenoxydabspaltung bei Säuren eintritt, in welchen die drei Arylgruppen der Triphenylessigsäure durch ein, zwei oder drei Alkyle ersetzt sind, woraus folgt, daß es die Natur der Phenylreste nicht ist, welche in den genannten tertiären Säuren die Abspaltbarkeit von Kohlenoxyd bedingt [2].

Noch andere Untersuchungen sind im Gange, die sich auf sekundäre und primäre Säuren beziehen, um zu ermitteln, ob und eventl. unter welchen Umständen auch diese einer Kohlenoxydabspaltung zugänglich sind. Nach gefälliger Privatmitteilung des Herrn Professor Dr. Bistrzycki tritt bei den bisher studierten primären und sekundären Säuren eine Kohlenoxydabspaltung entweder gar nicht, oder nur bei hoher Temperatur ein und auch dann meist nur in untergeordnetem Maße.

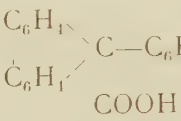
Endlich sind im hiesigen Laboratorium auch Säuren untersucht worden, die zwar den oben genannten Säuren nahestehen, jedoch nicht vollständig mit ihnen vergleichbar sind, nämlich die Atropasäure,

$$C_6H_5—C(=CH_2)—COOH \quad ,$$

[1] Bistrzycki mit Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3074, 3078 (1901); mit Zurbriggen, ebenda **36,** 3558 (1903); mit Schick, ebenda **37,** 656 (1904); mit Gyr, ebenda **37,** 662 (1904) und **38,** 839, Anm. 2 (1905).

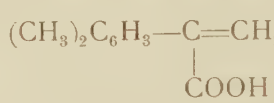
[2] Vergl. Bistrzycki, Chem.-Zeitung **29,** 7 (1905).

und die Diphenylenoxyphenylessigsäure,



In beiden Säuren ist nämlich das Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt, wie in den tertiären Säuren nur an weitere Kohlenstoffatome gebunden, jedoch nicht an drei einwertige Reste, sondern außer an die Carboxylgruppe an einen einwertigen und einen zweiwertigen Rest. Und zwar erfolgt bei der Atropasäure die Bindung an den zweiwertigen Rest durch eine Doppelbindung, bei der vom Diphenylen abgeleiteten Säure dagegen durch zwei einfache Bindungen.

Es hat sich nun gezeigt [1], daß die Atropasäure, wie auch ein Dimethylderivat derselben,

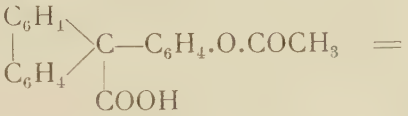


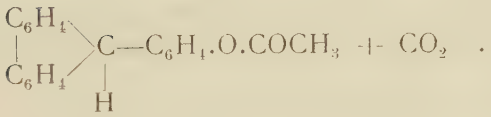
beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht quantitativ, wenn auch immerhin noch reichlich Kohlenoxyd entwickelten.

Die Diphenylenoxyphenylessigsäure dagegen gibt nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von Bistrzycki und v. Weber, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, nur noch wenig Kohlenoxyd, aller Wahrscheinlichkeit nach deshalb, weil diese

[1] Bistrzycki und Reintke, Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 845 (1905).

Säure sehr unbeständig ist, nämlich sehr leicht Kohlendioxyd abspaltet. Erhitzt man sie z. B. mit Essigsäureanhydrid, so erhält man leicht das Acetylprodukt des Diphenylenoxyphenylmethans:

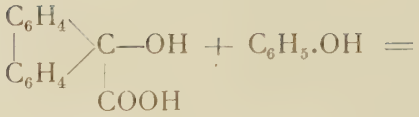


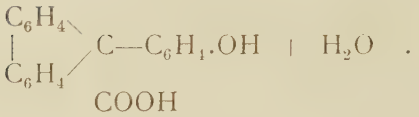


Die gleiche Kohlendioxydabspaltung tritt ein, wenn die Säure für sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Man ist daher berechtigt anzunehmen, daß beim Erwärmen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure eine Entwicklung von Kohlendioxyd erfolgt, noch bevor die Schwefelsäure kohlenmonoxyd-abspaltend einwirken kann.

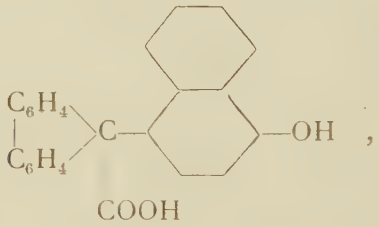
Es war nun nicht ohne Weiteres anzunehmen, daß alle Säuren vom Typus der Diphenylenoxyphenylessigsäure gleich unbeständig wären. Es war möglich, daß die Anwesenheit von noch anderen substituierenden Gruppen im Molekül der Säure deren Beständigkeit beeinflussen würde. Aus diesem Grunde wurden noch einige Analoge der Diphenylenoxyphenylessigsäure dargestellt und auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht.

Die Diphenylenoxyphenylessigsäure war aus Diphenylenglycolsäure und Phenol gewonnen worden.





An Stelle von Phenol wurden nun Thymol und Guajacol, sowie die beiden Naphthole verwendet. Beim α-Naphthol war von vornherein die Bildung einer analogen Diphenylenoxynaphthylsäure,

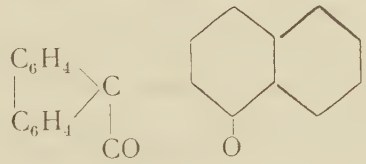


nicht ausgeschlossen, wenn sie auch tatsächlich nicht eintrat.

Über die näheren Ergebnisse dieser Studien gibt der experimentelle Teil Auskunft.

EXPERIMENTELLES.

ms-(1-Oxy-2-naphthyl-)fluoren-ms-carbonsäurelacton,



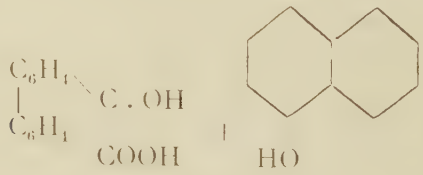
Die Diphenylenglycolsäure wurde nach der Methode von Caro-Friedländer [1] und den speziellen Angaben von F. v. Weber [2] durch längeres Kochen von Phenanthrenchinon mit 10-prozentiger Natronlauge dargestellt:

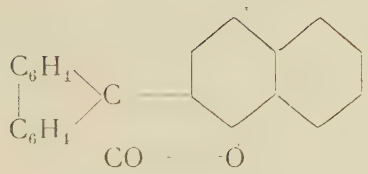
1 g dieser Säure (1 Molekül) und 0,64 g α-Naphthol (1 Molekül) werden mit etwa 20 ccm Benzol in einem Kölbchen am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt, wobei sich das α-Naphthol löst, während die Säure zum größten Teil ungelöst bleibt. Setzt man 2 g Zinntetrachlorid hinzu, so erhält man sofort eine klare, bräunlichrote Lösung. Nach $^1/_1$-stündigem

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 125 u. 534 (1877).
[2] Privatmitteilung.

Kochen auf dem Wasserbade, währenddessen die Farbe ganz dunkelrot geworden ist, läßt man abkühlen und schüttelt die Reaktionsmischung zunächst mit Wasser, um die Hauptmenge des Zinntetrachlorids zu entfernen, dann mit verdünnter Sodalösung, um etwa gebildete Säure aufzunehmen, zuletzt noch einmal mit Wasser zur Entfernung von Spuren gelösten Natriumcarbonats. Die alkalische Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Da hierbei kein Niederschlag erhalten wurde, war anzunehmen, daß sich keine Säure gebildet hatte. In der Benzolschicht hatte sich bereits ein stark rot gefärbter Körper ausgeschieden, welcher auf Ton gestrichen wurde. Durch Abdunsten des Benzols wurden noch kleine Mengen des gleichen Produktes erhalten. Dasselbe wurde in Eisessig gelöst, die Lösung 10 Minuten mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten krystallisierten feine, fast farblose, prismatische Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 232–233°, die beim nochmaligen Umkrystallisieren ganz farblos wurden. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt beträgt 0,5 g.

In Analogie mit dem Befunde bei andern Phenolen war zu erwarten, daß das aus der Benzolschicht isolierte Reaktionsprodukt ein Lacton wäre, entstanden nach der Gleichung:





Die Analyse bestätigte diese Vermutung :

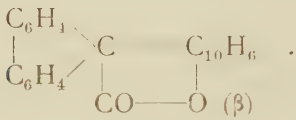
0,2040 g Substanz gaben
0,6424 g Kohlendioxyd und
0,0796 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{14}O_2$:
C	85,88 %	86,24 %
H	4,34 %	4,19 %

Der Körper ist in Alkohol oder Äther selbst in der Siedehitze schwer löslich, ziemlich löslich in kochendem Eisessig, leicht in kochendem Benzol. Gegen Alkalien erweist sich das Lacton als ungemein beständig, wie das auch schon von andern Lactonen bekannt ist. Es geht bei starkem, mehrere Minuten andauerndem Kochen mit verdünnter oder mäßig konzentrierter Kalilauge kaum in Lösung. Wird ein wenig Alkohol hinzugesetzt — um die Substanz leichter benetzbar zu machen — so bleibt gleichfalls die Hauptmenge des Lactons ungelöst ; ein sehr kleiner Teil wird von der alkoholisch-wässerigen Kalilauge aufgenommen und läßt sich nach dem Wegkochen des Alkohols und dem Filtrieren der mit Wasser verdünnten, erkalteten Lösung durch

Zusatz von Salzsäure in Form voluminöser Flocken ausfällen, deren Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

ms-(2-Oxy-1(?)-naphthyl-)fluoren-ms-carbonsäurelacton,



1 g Säure und 0,64 g β-Naphthol werden in Benzollösung mit Zinntetrachlorid in der oben angegebenen Weise kondensiert. Die auftretende Färbung ist dieselbe, doch weniger intensiv. Auch hier bildet sich nur das Lacton, welches in Benzol gelöst bleibt. Durch Abdunstenlassen des Lösungsmittels erhält man einen schwach rosa gefärbten Körper, der auf Ton getrocknet und in Eisessig gelöst wird. Die Lösung wird einige Minuten mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit wenig Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen, sehr feinen Nadeln schmelzen nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 202–203°. Das Produkt ist schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, leicht in Eisessig beim Anwärmen, sehr leicht löslich schon in kaltem Benzol. Aus Benzol-Ligroïn krystallisiert es bei einigem Stehen in länglichen, zu Aggregaten vereinigten Täfelchen, die an einem Ende zugespitzt, am andern schwalbenschwanzähnlich geformt sind (Zwillingsbildungen).

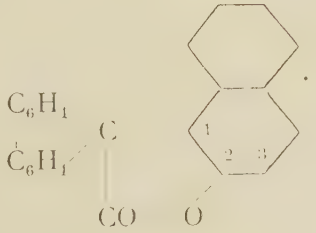
Die Elementaranalyse führte zu folgendem Resultat :

0,2034 g Substanz gaben
0,6409 g Kohlendioxyd und
0,0818 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{14}O_2$:
C	85,92 %	86,24 %
H	4,47 %	4,19 %

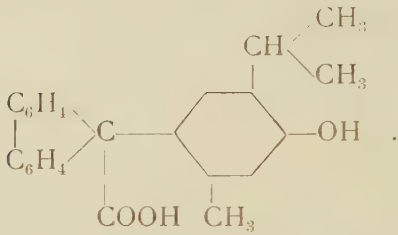
Das vorliegende Lacton geht bei einigem Kochen mit mäßig konzentrierter Kalilauge in ein schwer lösliches Kaliumsalz über, das sich beim Abkühlen der Lösung in Blättchen ausscheidet und durch Zusatz von viel warmem Wasser in Lösung gebracht werden kann. Beim Ansäuren der filtrierten Lösung fällt indessen nicht die entsprechende Oxysäure, sondern wieder das Lacton aus, das an seiner Unlöslichkeit in wässeriger Soda und an seinem Schmelzpunkt erkannt wurde.

Bezüglich der Konstitution des Lactons sei bemerkt, daß der Eingriff der Diphenylenglycolsäure wahrscheinlich an der Stellung 1 des Naphthalinkerns erfolgt ist :



Streng bewiesen ist das indessen nicht; der Eintritt in die Stellung 3 ist nicht ganz ausgeschlossen.

ms-Thymolyl-fluoren-ms-carbonsäure,



In der beschriebenen Weise werden äquimolekulare Mengen Diphenylenglycolsäure (1 g) und Thymol (0,66 g) in Benzollösung kondensiert. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen hat sich die Lösung dunkelgrün gefärbt. Sie wird abgekühlt und im Scheidetrichter zuerst mit Wasser, dann mit überschüssiger verdünnter Sodalösung, zuletzt nochmals mit Wasser durchgeschüttelt. Die Benzolschicht hinterläßt beim Abdunsten keinen Rückstand. Dagegen giebt die filtrierte, alkalische Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen voluminösen, flockigen, schwach rötlich gefärbten Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen wird. Selbst nach mehr als eintägigem Liegen auf porösem Ton ist der Körper noch nicht vollständig trocken. Man tut deshalb gut, ihm die letzten Spuren von Feuchtigkeit im Vakuum über Chlorcalcium zu entziehen. Die so getrocknete Verbindung löst sich in wenig Benzol fast vollständig schon in der Kälte, um aber gleich,

selbst beim Erwärmen, in rechteckigen, mikroskopisch kleinen Täfelchen auszukrystallisieren. Man filtriert dieselben ab, befreit sie durch Aufpressen auf Ton von der Mutterlauge und krystallisiert sie aus Benzol, in dem sie jetzt schwer löslich sind, um. Später hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Rohprodukt mit kaltem Benzol zu digerieren, wobei kleine Mengen einer rot gefärbten Verunreinigung entfernt werden, dann aber den Rückstand nicht aus Benzol, sondern aus 25–30 %iger Essigsäure zu krystallisieren, wodurch man mikroskopische, farblose, sechsseitige Prismen erhält, die meist zu konzentrischen Büscheln vereinigt sind. Das so gewonnene reine Produkt zersetzt sich bei ungefähr 178° unter Gasentwicklung, indem es sich tief braunrot färbt. Schon erheblich unter der angegebenen Temperatur bemerkt man eine allmählich zunehmende Rotfärbung, die auf eine Zersetzung der Substanz hindeutet. Dem entspricht, daß der Zersetzungspunkt nicht ganz konstant ist. Er wurde bisweilen etwas niedriger, bisweilen auch nicht unbeträchtlich höher gefunden. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Benzol, aus dem sie, wenn die Lösung konzentriert ist, durch Ligroïnzusatz ausgefällt werden kann. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 1 g.

Das Analysenresultat des bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers ist folgendes:

0,2088 g Substanz lieferten
0,6136 g Kohlendioxyd und
0,1214 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:
C	80,15 %	80,45 %
H	6,46 %	6,15 %

Die Zersetzung der Verbindung, ihre Entstehungsweise und ihre Säurenatur charakterisieren sie als Thymolylfluorencarbonsäure. Der Eintritt des Fluorenrestes in die p-Stellung zum Thymol-Hydroxyl ist als gewiß anzunehmen, weil bei einem Eingriff in die o-Stellung in Analogie mit den früheren Befunden sicher keine Säure, sondern ein Lacton entstanden wäre.

Abspaltung von Kohlenmonoxyd mittelst Schwefelsäure.

Es wird eine abgewogene Menge der obigen Säure in ein Kölbchen gebracht, wie es zur Methylchloridabspaltung verwendet wurde. Dasselbe wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der einen Öffnung befindet sich ein Glasrohr, das zum Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd dient, in der zweiten ein Thermometer und in der dritten ein Hahntrichter mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung, dann ein Schiff'sches Azotometer[1] dicht angeschlossen. Nachdem aus dem ganzen Apparat die Luft mittels eines trockenen Kohlendioxydstromes

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885 (1880).

verdrängt worden ist, läßt man etwa 30 ccm konz. Schwefelsäure auf die Substanz fließen und erhitzt langsam bis auf etwa 150°. Bei dieser Temperatur tritt eine tintenartige Blaufärbung der Flüssigkeit ein und ist eine deutliche Entwicklung von Kohlenoxyd wahrzunehmen, welches im Azotometer aufgefangen wird. Nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen läßt die Gasentwicklung nach. Steigert man nun die Temperatur auf 160°, so werden in der vorgelegten Natriumbikarbonatlösung viele Bläschen von entweichendem Kohlendioxyd bemerkbar, was auf die Bildung von Schwefeldioxyd hinweist. Die Schwefelsäure wirkt allem Anschein nach bei dieser Temperatur auf die organische Substanz bereits oxydierend, wobei sie selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird.

Man erhitzt allmählich bis auf 200° und zwar so lange, bis keine Zunahme des aufgefangenen Kohlenoxyds mehr zu beobachten ist.

Es lieferten

0,2536 g Substanz
12,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16,5° und 701 mm Druck.

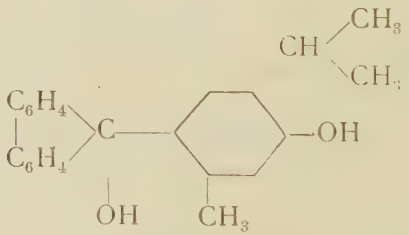
	Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3 - CO$:
CO	5,09 %	7,82 %

Die titrimetrische Bestimmung des Schwefeldioxyds wurde nach der Angabe von Ruff und Jeroch [1] ausgeführt. Sie ergab, daß sich 0,170 g Schwefeldioxyd = 59,4 ccm gebildet hatten. Es hatte

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 409 (1905).

demnach eine erhebliche Oxydation stattgefunden. Dennoch darf man annehmen, daß das Kohlenoxyd im Wesentlichen nicht von der Oxydation der Säure herrührt, sondern aus der Carboxylgruppe abgespalten ist. Die Hauptmenge des Kohlenoxyds (etwa $^9/_{10}$) wurde nämlich schon unter 160° entwickelt, als in der Natriumbikarbonatlösung noch kein Freiwerden von Kohlendioxyd bemerkbar war. Auch haben zahlreiche analoge Versuche im hiesigen Laboratorium gezeigt, daß die Schwefelsäure gewöhnlich erst zwischen 160-170° oxydierend wirkt. Geschieht letzteres, so bilden sich übrigens keineswegs erhebliche Mengen von Kohlenoxyd, sondern vorwiegend Kohlendioxyd [1].

Die Schwefelsäurelösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, um das etwa gebildete Carbinol



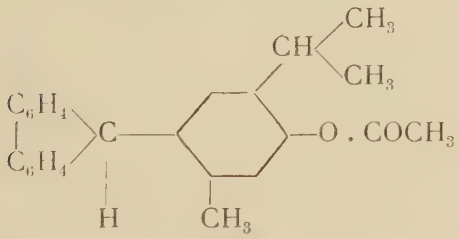
zu fassen. Es entstand jedoch eine klare Lösung, wahrscheinlich einer Sulfosäure.

Der Umstand, daß bei diesem Abkömmling der Fluorencarbonsäure keine quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd stattfindet, dürfte, wie bei den von

[1] Gefällige Privatmitteilung von Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki.

F. v. Weber untersuchten Säuren, darauf beruhen, daß die Säure leicht Kohlendioxyd abspaltet — wie gleich gezeigt werden soll. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet die Abspaltung von Kohlendioxyd wenigstens zum großen Teil statt, bevor die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Schwefelsäure kohlenmonoxyd-entziehend wirkt. Ob diese verhältnismäßig große Unbeständigkeit der Carboxylgruppe auf die Anwesenheit des zweiwertigen Diphenylenrestes im Molekül der Säure zurückzuführen ist, möge dahingestellt bleiben.

ms-Acetthymolyl-fluoren,



In einem Reagensglase werden 1 g fein gepulverte Thymolylfluorencarbonsäure und 1 g entwässertes Natriumacetat gemischt, mit etwa 5 ccm Essigsäureanhydrid zu einem Brei angerührt und über einer schwachen Flamme 3–4 Minuten lang gekocht. Dabei kann man eine deutliche Gasentwicklung beobachten. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, worauf sich ein Öl abscheidet, das beim heftigen Schütteln in wenigen Minuten fest wird. Der ausgeschiedene flockige Körper wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf

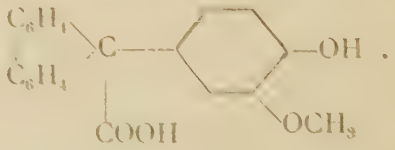
Ton gestrichen und aus etwa 80 %iger Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält so weiße, zu Büscheln vereinigte, flache Prismen vom Schmelzpunkt 100° bis 101°. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol und in warmem Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Die Verbindung erweist sich als unlöslich in Ammoniakwasser; sie besitzt demnach keinen Säurecharakter mehr. Das deutet auf eine Abspaltung von Kohlendioxyd, die durch die Analyse der im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz bestätigt wird:

0,2040 g Substanz gaben
0,6308 g Kohlendioxyd und
0,1304 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_5$:
C	84,33 %	84,28 %
H	7,10 %	6,74 %

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug durchschnittlich etwa $\frac{1}{2}$ g.

ms-(p-Oxy-m-methoxyphenyl-)fluoren-ms-carbonsäure,



Die Kondensation von 1 g Diphenylenglycolsäure mit 0,55 g Guajacol wurde wieder mit Hilfe von

Zinntetrachlorid in Benzollösung ausgeführt. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Durch Abdunstenlassen der Benzolschicht erhält man nur eine minimale Menge eines roten Öles. Dagegen gibt die wässerige alkalische Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen, schwach rosa gefärbten, flockigen Niederschlag. Man trocknet denselben und krystallisiert ihn aus Benzol-Ligroïn um. Der bis jetzt nur krystallinisch erhaltene Körper schmilzt unscharf bei ungefähr 168°, zersetzt sich aber schon vorher unter Rotfärbung, weshalb der Schmelzpunkt kein konstanter ist. Das Produkt ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn und gab nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Paraffin folgendes Analysenresultat :

0,2148 g Substanz lieferten
0,6008 g Kohlendioxyd und
0,1056 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4$:
C	76,28 %	75,91 %
H	5,46 %	4,82 %

Kohlenoxydabspaltung.

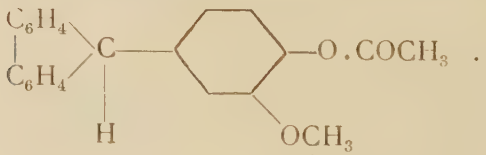
Die Kohlenoxydabspaltung wurde in derselben Weise wie beim Thymolprodukt ausgeführt. Auch für diesen Körper gilt im Wesentlichen das oben

Gesagte: daß er sich nämlich, mit Schwefelsäure übergossen, schon bei etwa 130° ganz dunkel färbt und erst von 152° an eine deutliche Kohlenoxydentwicklung erkennen läßt. Zugleich tritt auch schon eine Bildung von Schwefeldioxyd auf, die an der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung erkannt wird. Es wurde nach dem Aufhören der Kohlenoxydentwicklung ganz allmählich bis auf 230° erhitzt, ohne daß eine wesentliche Volumen-Zunahme des aufgefangenen Kohlenoxyds hätte konstatiert werden können.

0,2430 g Substanz gaben
16,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 708,5 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4 - CO$:
CO	7,01 %	8,43 %

ms-(p-Acetoxy-m-methoxyphenyl-)fluoren,



Beim Acetylieren der obigen Säure erwies sich, daß auch ihre Carboxylgruppe recht unbeständig ist. Beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid spaltet sie leicht Kohlendioxyd ab und liefert so den acetylierten Methankörper, wie das Verhalten und die Analyse des aus etwa 80 %-iger

Essigsäure krystallisierten und über Natronkalk im Vakuum getrockneten Produktes beweist:

0,1683 g Substanz gaben
0,4949 g Kohlendioxyd und
0,0866 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
C	80,17 %	80,00 %
H	5,72 %	5,46 %

Die Verbindung krystallisiert in fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 137°–139° und ist leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Alkohol, unlöslich in Sodalösung.

Lebenslauf.

Am 25. März 1881 wurde ich, Otto Dietsche, in Lörrach (Baden) als Sohn des Joh. Dietsche und seiner Gattin Katharina geb. Schneider geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Nachdem ich die Volksschule und das Gymnasium meiner Vaterstadt besucht hatte, bezog ich im April 1900 die Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Oktober desselben Jahres siedelte ich nach Freiburg i. d. Schweiz über und legte daselbst bis Mai 1903 die drei zur Erwerbung des Licentiates erforderlichen Prüfungen ab. Nach der Fertigstellung meiner Dissertation bestand ich am 18. Juli 1905 das mündliche Doktorexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

In Basel: Hagenbach-Bischoff, Piccard und Fichter.

In Freiburg: Baumhauer, Bistrzycki, de Girard, Gockel, v. Kowalski, Thomas-Mamert (†), Ursprung, Westermaier (†).

Allen meinen hoch verehrten Lehrern spreche ich auch hier meinen besten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.